

УДК 538.911; 538.913  
DOI 10.25205/2541-9447-2019-14-4-91-102

## Кристаллическая структура редкоземельных примесных центров $R^{3+}$ в $CaF_2$ : *ab initio* расчет

В. А. Чернышев, А. В. Архипов

Уральский федеральный университет  
Екатеринбург, Россия

### Аннотация

В рамках теории функционала плотности с использованием гибридного функционала, учитывающего вклад нелокального обмена в формализме Хартри – Фока, исследована кристаллическая структура редкоземельных примесных центров  $R^{3+}$  ( $R = La - Lu$ ) во флюорите. Определено расстояние «редкоземельный ион – лиганд», радиальные и угловые координаты ионов нескольких координационных сфер вблизи примесного иона.

### Ключевые слова

редкоземельные примесные центры, *ab initio* расчеты, фториды

### Источник финансирования

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, проект № 3.9534.2017/8.9. При расчетах был использован суперкомпьютер «Уран» ИММ УрО РАН

### Для цитирования

Чернышев В. А., Архипов А. В. Кристаллическая структура редкоземельных примесных центров  $R^{3+}$  в  $CaF_2$ : *ab initio* расчет // Сибирский физический журнал. 2019. Т. 14, № 4. С. 91–102. DOI 10.25205/2541-9447-2019-14-4-91-102

## The Crystal Structure of Rare-Earth Impurity Centers $R^{3+}$ in $MeF_2$ : *ab initio* Calculation

V. A. Chernyshev, A. V. Arkhipov

Ural Federal University  
Ekaterinburg, Russian Federation

### Abstract

*Ab initio* calculations of the impurity centers  $R^{3+}$  ( $R = La - Lu$ ) in  $CaF_2$  were carried out. The calculations were performed by using hybrid functional which takes into account both local and nonlocal (at the Hartree – Fock formalism) exchange. The crystal structure of impurity centers was investigated.

The distance “rare-earth ion – ligand”, the radial and angular coordinates of the ions at several coordination spheres near to the impurity ion are determined. Calculations were carried out in the program CRYSTAL17, designed to simulate periodic structures within the MO LCAO approach.

### Keywords

rare-earth impurity centers, *ab initio* calculations, fluorides

### Funding

This study was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (project no. 3.9534.2017/8.9). Supercomputer “Uran” of IMM UB RAS was used in the calculations

### For citation

Chernyshev V. A., Arkhipov A. V. The Crystal Structure of Rare-Earth Impurity Centers  $R^{3+}$  in  $MeF_2$ : *ab initio* Calculation. *Siberian Journal of Physics*, 2019, vol. 14, no. 4, p. 91–102. (in Russ.) DOI 10.25205/2541-9447-2019-14-4-91-102

© В. А. Чернышев, А. В. Архипов, 2019

Фториды со структурой флюорита, активированные редкоземельными ионами, используются в качестве сцинтилляционных материалов, лазерных сред, детекторов ионизирующего излучения [1–3]. Свойства этих материалов обусловлены электронной структурой редкоземельных примесных центров, в существенной степени определяемой кристаллическим полем на редкоземельном ионе. При допировании редкоземельный ион  $R^{3+}$  замещает катион  $Me^{2+}$  в структуре флюорита, что вызывает искажение кристаллической решетки вблизи примеси. Представляется актуальным исследовать кристаллическую структуру редкоземельных примесных центров, поскольку основной вклад в кристаллическое поле на редкоземельном ионе дает именно его ближайшее окружение. Редкоземельные ионы также используются в качестве люминесцентных зондов [4; 5], что делает актуальным исследование изменения упругих свойств решетки вблизи редкоземельного примесного центра. В данной работе рассмотрены примесные центры  $R^{3+}$  ( $R = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Gd, Yb, Lu$ ) во флюорите  $CaF_2$  (рис. 1). Ранее локальная структура некоторых из них была исследована в оболочечной модели [6–8], в настоящее время имеется возможность провести *ab initio* расчет.

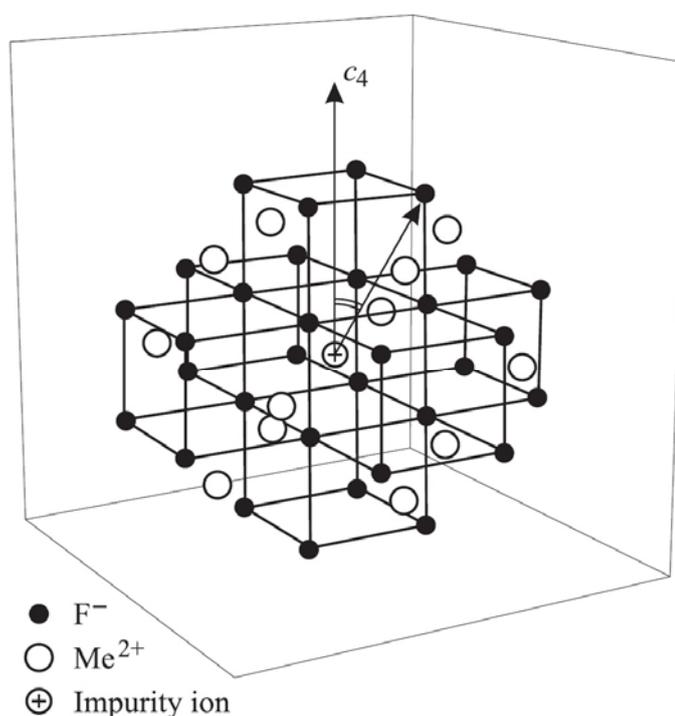


Рис. 1. Редкоземельный примесный центр в структуре флюорита  $CaF_2$ . Рисунок из работы [6]

Fig. 1. The rare-earth impurity center in the structure of fluorite  $CaF_2$ . The figure taken from [6]

В работе проведены *ab initio* расчеты кристаллической структуры данных примесных центров в рамках теории функционала плотности с гибридным функционалом PBE0 (Пердью – Бурке – Эйзернхофф (Perdew – Burke – Ernzerhof)) [9], учитывающим вклад нелокального обмена в формализме Хартри – Фока. Ранее было показано, что гибридные функционалы, учитывающие вклад нелокального обмена, позволяют хорошо описывать структуру и упругие свойства соединений с ионной и ионно-ковалентной связью [10; 11]. Расчеты проводились в программе CRYSTAL17<sup>1</sup>, предназначенной для моделирования периодических структур

<sup>1</sup> URL: <http://www.crystal.unito.it/index.php>

тур в рамках подхода МО ЛКАО (молекулярная орбиталь – линейная комбинация атомных орбиталей).

Для описания внутренних оболочек редкоземельных ионов были использованы квази-релятивистские псевдопотенциалы ECP $n$ MWB (ECP – “effective core potential”; WB – “quasi-relativistic”,  $n$  – число внутренних электронов, замещаемых на псевдопотенциал) [12; 13]. Для La  $n = 46$ , для Ce  $n = 47$  и т. д. Таким образом, внутренние оболочки редкоземельного иона, включая  $4f$ , были заменены на псевдопотенциал. Для описания внешних оболочек,  $5s^25p^6$ , участвующих в химической связи, были использованы валентные базисные наборы «ECP $n$ MWB-I» [13–15], содержащие 11 радиальных функций  $s$ ,  $p$  и  $d$  типа. Для Ca был использован псевдопотенциал ECP10MWB с присоединенным валентным базисным набором, что соответствует рассмотрению в качестве валентных  $3s$ -,  $3p$ -,  $4s$ -орбиталей. Валентный базисный набор содержал 5 радиальных функций  $s$ ,  $p$  и  $d$  типа. Псевдопотенциалы и валентные базисные наборы доступны на сайте Stuttgart Group<sup>2</sup>. Гауссовы примитивы с показателями экспонент менее чем 0,1 были удалены из валентных базисных наборов, что характерно для периодических расчетов. Для фтора был использован полноэлектронный базисный набор [16], содержащий 4 радиальных функции  $s$  и  $p$  типа. Данный базисный набор доступен на сайте программы CRYSTAL. При расчетах проводилась оптимизация кристаллической структуры. Точность самосогласованного решения системы одноэлектронных уравнений Кона – Шэма была установлена  $10^{-10}$  а.у. Точность расчета двухэлектронных интегралов была установлена не менее  $10^{-7}$  а.у.

При релаксации кристаллической структуры используются следующие критерии. В стационарной точке на поверхности потенциальной энергии силы, действующие на атомы, равны нулю. Оптимизация считается завершенной, когда градиенты ниже порогового значения. В программе CRYSTAL сходимость оптимизации проверяется по среднеквадратичной величине градиента и абсолютному значению наибольшей компоненты. Среднеквадратичное значение градиента задавалось равным 0,00030 а.у., максимальное значение компоненты равным 0,00045 а.у. Кроме этого, в программе CRYSTAL оцениваются величины смещений также по среднеквадратичному значению и абсолютному значению наибольшего компонента. Для смещений они были заданы равными 0,0012 и 0,0018 а.у. Оптимизация считалась завершенной, когда все четыре условия выполнялись одновременно.

Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по схеме Монкхорста – Пака с сеткой  $k$ -точек, равной  $8 \times 8 \times 8$ . Предварительно были проведены тестовые расчеты с различной частотой сетки для чистого кристалла  $CaF_2$ , а также для кристалла, активированного редкоземельными ионами из начала и конца ряда  $CaF_2 \cdot R^{3+}$  ( $R = La, Yb, Lu$ ) (табл. 1–3). В тестовых расчетах был использован гибридный функционал PBE0. Согласно расчетам, частота сетки  $8 \times 8 \times 8$  является вполне достаточной. Такая сетка была использована в данной работе. Для чистого  $CaF_2$  результаты расчета хорошо согласуются с экспериментом (табл. 4).

Программа CRYSTAL предназначена для моделирования периодических структур. При моделировании одиночных примесных центров в рамках периодического подхода постоянную решетки увеличивают, чтобы удалить примесные центры друг от друга. В данном случае при моделировании примесных центров постоянная решетки  $CaF_2$  удваивалась (по сравнению с чистым кристаллом) во всех трех направлениях. Объем ячейки при этом возрастал в 8 раз. Наиболее важно при расчете структуры примесного центра определить расстояние «РЗ ион – лиганд», которое сложно получить из эксперимента, но именно оно является определяющим при расчете кристаллического поля на примесном ионе. Поэтому в работе были проведены тестовые расчеты с ячейкой, постоянная решетки которой была утроена по всем трем направлениям (объем ячейки при этом возрастал в 27 раз). Эти расчеты были выполнены для

<sup>2</sup> Energy-consistent Pseudopotentials of the Stuttgart / Cologne Group, 2019. URL: <http://www.tc.uni-koeln.de/PP/clickpse.en.html>

Таблица 1

CaF<sub>2</sub>. Расчет при различной частоте сетки

Table 1

CaF<sub>2</sub>. Calculation at various mesh densities

Частота сетки	Количество $k$ -точек в неприводимой части зоны Бриллюэна	Постоянная решетки, Å	Ширина запрещенной щели, эВ
2 × 2 × 2	3	5,467170	12,0496
4 × 4 × 4	8	5,447303	12,0599
6 × 6 × 6	16	5,447320	12,0583
8 × 8 × 8	29	5,447320	12,0583
10 × 10 × 10	47	5,447320	12,0583
12 × 12 × 12	72	5,447320	12,0583

Таблица 2

CaF<sub>2</sub>:R<sup>3+</sup>. Расстояние «редкоземельный ион – лиганд», Å.  
Расчет при различной частоте сетки

Table 2

CaF<sub>2</sub>:R<sup>3+</sup>. The distance “rare-earth ion – ligand”, Å.  
The calculations at various mesh densities

Сетка	Количество $k$ -точек в неприводимой части зоны Бриллюэна	La	Yb	Lu
2 × 2 × 2	4	2,404432	2,266641	2,260545
4 × 4 × 4	10	2,404433	2,266642	2,260595
6 × 6 × 6	20	2,404433	2,266642	2,260595
8 × 8 × 8	35	2,404433	2,266642	2,260595
10 × 10 × 10	56	2,404433	2,266642	2,260595
12 × 12 × 12	84	2,404433	2,266642	2,260595

Таблица 3

CaF<sub>2</sub>:R<sup>3+</sup>. Угловые координаты ионов (в градусах) в третьей координационной сфере  
(24 иона F). Приведен угол с осью OZ (C<sub>4</sub>), обозначенный на рис. 2.  
Расчет при различной частоте сетки

Table 3

CaF<sub>2</sub>:R<sup>3+</sup>. The angular coordinates of the ions (degrees) in the third coordination sphere  
(24 ions F). The angle with the axis OZ (C<sub>4</sub>), it indicated in fig. 2.  
The calculations at various mesh densities

Сетка	La	Yb	Lu
2 × 2 × 2	25,2921	25,3553	25,3588
4 × 4 × 4	25,2931	25,3553	25,3593
6 × 6 × 6	25,2931	25,3553	25,3593
8 × 8 × 8	25,2931	25,3553	25,3593
10 × 10 × 10	25,2931	25,3553	25,3593
12 × 12 × 12	25,2931	25,3553	25,3593

Таблица 4

CaF<sub>2</sub>. Результаты расчета (PBE0, сетка 8 × 8 × 8) и эксперимент

Table 4

CaF<sub>2</sub>. The results of calculation (PBE0, grid is 8 × 8 × 8) and the experiment

Показатель	Расчет	Эксперимент [17; 18]
Постоянная решетки, Å	5,45	5,44
Ширина запрещенной щели, Эв	12,06	12,1

Таблица 5

CaF<sub>2</sub>:La<sup>3+</sup>. Расчет с удвоенной и утроенной постоянной решетки.

Расстояние «редкоземельный ион – лиганд» (Å), а также угловые координаты ионов (в градусах) в третьей координационной сфере (24 иона F). Приведен угол с осью OZ (C<sub>4</sub>), обозначенный на рис. 2

Table 5

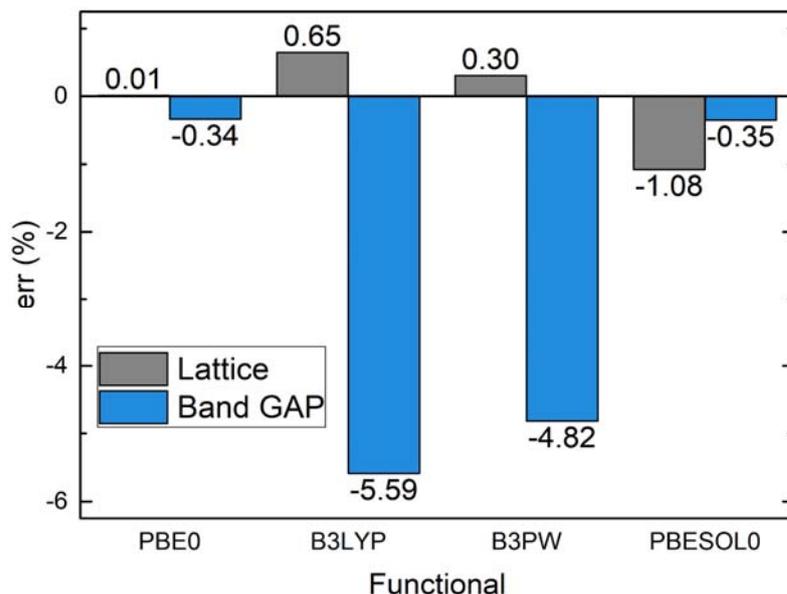
CaF<sub>2</sub>:La<sup>3+</sup>. The calculations at double and triple lattice constant.

The “rare earth ion – ligand” (Å) distance, as well as the angular coordinates of the ions (in degrees) in the third coordination sphere (24 F ions). The angle with the axis OZ (C<sub>4</sub>), it indicated at fig. 2

Сетка	Постоянная решетки удвоена			Постоянная решетки утроена		
	Количество <i>k</i> -точек в неприводимой части зоны Бриллюэна	«РЗ ион – лиганд»	Угол Θ	Количество <i>k</i> -точек в неприводимой части зоны Бриллюэна	«РЗ ион – лиганд»	Угол Θ
4 × 4 × 4	10	2,404433	25,2931	10	2,405609	25,3271
6 × 6 × 6	20	2,404433	25,2931	20	2,405316	25,3257
8 × 8 × 8	35	2,404433	25,2931	35	2,405447	25,3258

CaF<sub>2</sub>:La<sup>3+</sup> (табл. 5). Как показали расчеты, при утроении постоянной решетки расстояние «РЗ ион – лиганд» меняется на ~ 0,001 Å, угловые координаты ионов в третьей координационной сфере на ~ 0,03° по сравнению с результатами, полученными при удвоенной постоянной решетки (см. табл. 5). Расчет всего ряда редкоземельных примесных центров с утроенной ячейкой требует больших компьютерных затрат, поэтому расчеты в данной работе были проведены с удвоенной ячейкой.

Расчет чистого CaF<sub>2</sub> был проведен с различными гибридными функционалами – PBE0, B3LYP (трехпараметрический функционал Беке, Ли – Янга – Парра (Becke, Lee – Yang – Parr)), B3PW(Беке – Пердью – Ванга (Becke, Perdew, Wang)), PBESOL0 (вариант функционала Пердью – Бурке – Эйзернхоффа для периодических систем) [7; 19; 20]. Наиболее широкое применение из них имеет B3LYP. Функционалы PBE0 и PBESOL0 имеют долю нелокального обмена в формализме Хартри – Фока – 25 %, а B3LYP и B3PW – 20 %. Сравнение результатов расчета с экспериментом приведено на рис. 2. Функционалы с большей долей нелокального обмена (25 %) обеспечивают значительно лучшее согласие с экспериментом. Функционал PBE0 хорошо воспроизводит и постоянную решетки, и ширину запрещенной щели (расчеты позволили определить величину «НОМО – LUMO» («Highest Occupied Molecular Orbital – Lowest Unoccupied Molecular Orbital» – «высшая занятая молекулярная орбиталь – низшая вакантная молекулярная орбиталь»)). Поэтому функционал PBE0 был использован в дальнейшем для расчетов примесных центров.



*Рис. 2.* Результаты расчетов постоянной решетки и ширины запрещенной зоны  $\text{CaF}_2$  с различными гибридными функционалами. Приведено отклонение от экспериментальных величин (в %). Экспериментальное значение постоянной решетки – 5,44 Å [17], ширины запрещенной зоны – 12,1 Эв [18]

*Fig. 2.* The results of calculations of the lattice constant and the band gap of  $\text{CaF}_2$  by various hybrid functionals. The deviations from the experimental values (at %) are given. The experimental value of the lattice constant is 5.44 Å [17], the band gap is 12.1 eV [18]

Редкоземельный ион  $\text{R}^{3+}$  замещает катион  $\text{Ca}^{2+}$  в структуре флюорита. Такое замещение происходит при образовании кубических примесных центров с нелокальной компенсацией избыточного заряда [6; 21; 22]. При моделировании примесных центров, как упоминалось выше, постоянная решетки была удвоена по всем направлениям, чтобы удалить примесные ионы друг от друга. Минимальное расстояние между примесными ионами при этом становится равным двум постоянным решетки чистого  $\text{CaF}_2$ . Таким образом, к примесному иону можно отнести сферическую область с радиусом, равным половине этого расстояния, т. е. одной постоянной решетки чистого  $\text{CaF}_2$ . Такая область содержит четыре координационных сферы. Первая координационная сфера состоит из 8 ионов  $\text{F}^-$ , вторая – из 12 ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , третья – из 24 ионов  $\text{F}^-$ , четвертая – из 6 ионов  $\text{Ca}^{2+}$ . Ионы, принадлежащие одной координационной сфере, находятся на одном и том же расстоянии от примесного иона  $\text{R}^{3+}$ . Ионы первой координационной сферы (8 F) расположены в вершинах куба, поэтому ее можно охарактеризовать только расстоянием «РЗ ион – лиганд». Ионы второй координационной сферы (12 Ca) также характеризуются только радиальным расстоянием. Ионы третьей координационной сферы (24 F), кроме радиального расстояния, можно охарактеризовать еще и углом с осью  $\text{C}_4$  (этот угол обозначен на рис. 1). Ионы четвертой координационной сферы (6 Ca) находятся в вершинах октаэдра, эта сфера также характеризуется только радиальным расстоянием. Радиусы координационных сфер в неискаженной решетке представлены на рис. 3. В табл. 6 приведены радиальные расстояния 1–4 координационных сфер в примесных центрах La и Lu, а также соответствующие радиальные расстояния в чистой решетке (для чистой решетки приведены результаты расчета).

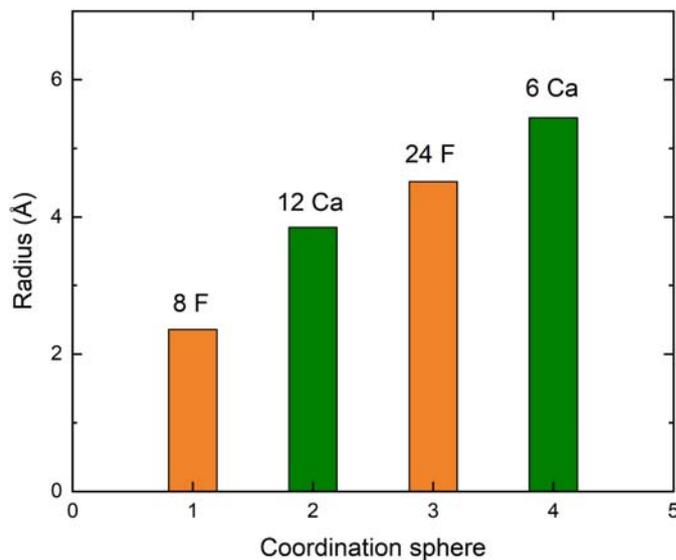


Рис. 3. Радиусы координационных сфер в неискаженной решетке CaF<sub>2</sub>. Для каждой сферы указано количество ионов и их тип

Fig. 3. The radii of the coordination spheres in the undistorted CaF<sub>2</sub> lattice. The number of ions and their type are indicated for each sphere

Таблица 6  
Радиальные расстояния 1–4 координационных сфер в примесных центрах La, Lu и соответствующие радиальные расстояния в чистой решетке (Å)

Table 6  
The radial distances of 1–4 coordination spheres at La, Lu impurity centers and the same distances at the pure lattice (Å)

Координационная сфера	CaF <sub>2</sub> (чистая решетка)	CaF <sub>2</sub> :La <sup>3+</sup>	CaF <sub>2</sub> :Lu <sup>3+</sup>
1 (8 F)	2,359	2,404	2,261
2 (12 Ca)	3,852	3,923	3,874
3 (24 F)	4,517	4,509	4,480
4 (6 Ca)	5,447	5,440	5,422

Изменение расстояния от редкоземельного иона до ионов первой, второй и других координационных сфер по сравнению с чистой решеткой (радиальные смещения) для всего ряда приведено на рис. 4. Можно отметить, что в основном искажения локализованы в пределах первых трех координационных сфер. Редкоземельные ионы R<sup>3+</sup> первой половины ряда вызывают расширение первой координационной сферы, состоящей из ионов фтора F<sup>-</sup>. (Расстояние «редкоземельный ион – лиганд» увеличивается.) Ионы R<sup>3+</sup> второй половины ряда вызывают сжатие первой координационной сферы, что согласуется с лантаноидным сжатием в ряду La-Lu.

Изменение угловых координат ионов в третьей координационной сфере, содержащей 24 иона F<sup>-</sup> (черные кружки на рис. 1), приведено в табл. 7. Согласно расчетам, замещение Ca<sup>2+</sup> на редкоземельный ион R<sup>3+</sup> вызывает увеличение угла, которое возрастает от La к Lu.

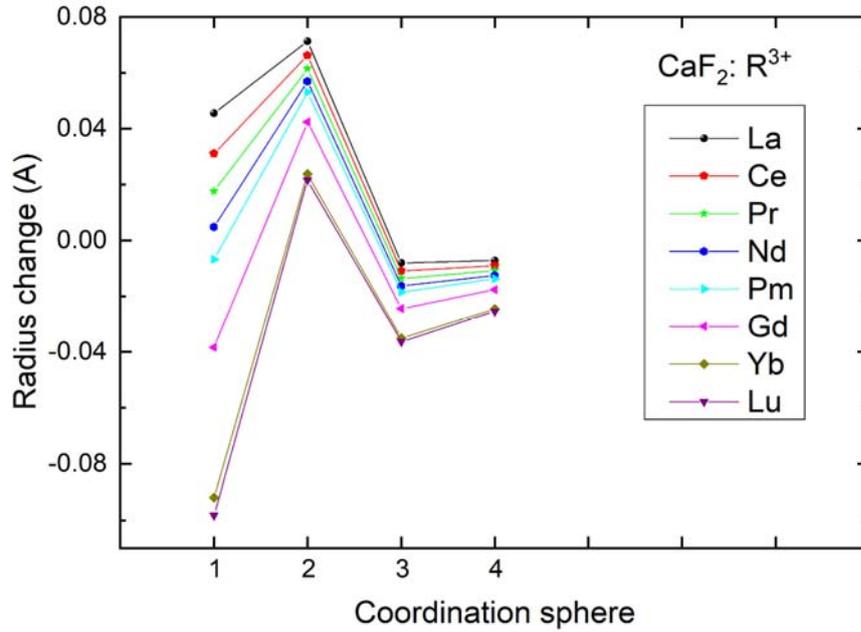


Рис. 4. Радиальные смещения ионов вблизи примесных центров  $R^{3+}$  в кристалле  $CaF_2$ . Показано изменение расстояния относительно чистой решетки. Положительный знак соответствует увеличению расстояния

Fig. 4. The radial displacements of ions near to the impurity centers  $R^{3+}$  at the  $CaF_2$  crystal. The change of distance relative to a pure lattice is shown. A positive sign corresponds to an increase of the distance

Таблица 7

Изменение угловых координат ионов (в градусах) в третьей координационной сфере (24 иона F) \*

Table 7

The change of angular coordinates of ions (in degrees) at the third coordination sphere (24 F ions)

R	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Gd	Yb	Lu
$\Delta\theta$	+0,05	+0,06	+0,07	+0,07	+0,08	+0,10	+0,12	+0,12

\* Положительный знак соответствует увеличению угла. Рассматривается угол с осью OZ ( $C_4$ ), обозначенный на рис. 2. В чистом кристалле он равен  $25,24^\circ$ .

Из исследования кубических примесных центров  $Yb^{3+}$  в  $CaF_2$  методом двойного электронно-ядерного резонанса [21] следует, что расстояние до третьей координационной сферы (ионы фтора) составляет  $4,487(7) \text{ \AA}$ . Согласно расчетам, это расстояние –  $4,482 \text{ \AA}$ . Такое согласие можно считать вполне удовлетворительным. При исследовании методом двойного электронно-ядерного резонанса примесных центров  $Gd^{3+}$  в  $CaF_2$  [22] было установлено, что третья координационная сфера испытывает сжатие на  $0,016(4) \text{ \AA}$ . Расчет также предсказывает сжатие (см. рис. 4) на  $0,024 \text{ \AA}$ . Согласно экспериментальным данным [22], в третьей координационной сфере угол увеличивается на  $0,33(4)^\circ$ . Расчет (см. табл. 7) также предсказывает увеличение угла на  $0,1^\circ$ .

Локальную сжимаемость кристаллической решетки вблизи примесного центра можно охарактеризовать коэффициентом локальной сжимаемости [23]. Первая координационная сфера редкоземельного иона – 8 ионов F, вторая – 12 ионов Ca, третья – 24 иона F и т. д. Все ионы данной координационной сферы лежат на одной сферической поверхности. При приложении гидростатического давления объем сферы уменьшается. Можно ввести коэффициент локальной сжимаемости для данной сферы:

$$k_i = -\frac{1}{V_i(0)} \frac{V_i(P) - V_i(0)}{P},$$

где  $V_i$  – объем сферы;  $P$  – давление. Поскольку  $V_i \sim r_i^3$ , то

$$k_i = -\frac{1}{r_i^3(0)} \frac{r_i^3(P) - r_i^3(0)}{P}.$$

В работе был проведен расчет кристаллической структуры чистого  $\text{CaF}_2$  при гидростатическом сжатии (1 GPa), что позволило рассчитать коэффициенты  $k_i$  для чистой решетки. Такой же расчет был проведен для допированного кристалла. Соответственно были получены коэффициенты  $k_i$  для допированного кристалла. Расчет проведен на примере примесного центра  $\text{Yb}^{3+}$ . Изменение коэффициентов  $k_i$  вблизи примеси приведено в табл. 8. Согласно расчетам, сжимаемость катионной подрешетки вблизи примесного иона меняется незначительно. Существенно уменьшается сжимаемость анионной подрешетки ( $\sim 30\%$ ) но уже во второй фторовой сфере (это третья координационная сфера) отклонение коэффициента от чистой решетки уменьшается до  $\sim 5\%$ .

Таблица 8

Коэффициенты объемной сжимаемости  
координационных сфер  
вблизи примесного иона  $\text{Yb}^{3+}$  в кристалле  $\text{CaF}_2$  \*

Table 8

The coefficients of the volume compressibility  
of coordination spheres near to an impurity  $\text{Yb}^{3+}$  ion  
in the  $\text{CaF}_2$  crystal

Координационная сфера	$k$
1 (F)	0,633
2 (Ca)	0,980
3 (F)	0,955
4 (Ca)	0,971

\* Коэффициенты выражены в долях коэффициента объемной сжимаемости чистого  $\text{CaF}_2$ .

Расчеты редкоземельных примесных центров  $R^{3+}$  в  $\text{CaF}_2$  показали, что искажения кристаллической решетки локализованы в основном в пределах первых трех координационных сфер. Сжимаемость катионной подрешетки вблизи редкоземельного иона меняется незначительно ( $\sim 5\%$ ), сжимаемость анионной подрешетки существенно уменьшается только в первой координационной сфере. Показано, что  $R^{3+}$  ионы из начала ряда ( $R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) вызывают расширение непосредственного окружения, а ионы из остальной части ряда ( $\text{Pm}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) – сжатие. Максимальное увеличение расстояния «редкоземельный ион – лиганд» при  $R = \text{La}$  составляет  $\sim 0,04 \text{ \AA}$ , максимальное уменьшение, при  $R = \text{Lu}$ ,  $\sim 0,09 \text{ \AA}$ . Результаты

проведенных *ab initio* расчетов согласуются с экспериментальными данными и результатами, полученными ранее в оболочечной модели, что дополнительно говорит о применимости оболочечной модели для описания редкоземельных примесных центров и сложных кластеров, расчет которых из первых принципов потребовал бы очень больших затрат компьютерных ресурсов.

### Список литературы

1. **Vilejshikova E. V., Loiko P. A., Rachkovskay G. E., Zakharevich G. B., Yumashev K. V.** Up-conversion luminescence in oxyfluoride glass-ceramics with  $\text{PbF}_2(\text{Yb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{RE}^{3+})$  ( $\text{RE} = \text{Tm}, \text{Ho}, \text{or Er}$ ) nanocrystals. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2016, vol. 83, no. 5, p. 1–7.
2. **Zhang Z., Ma F., Guo X., Wang J., Qian X., Liu J., Liu J., Su L.** Mid-infrared spectral properties and laser performance of  $\text{Er}^{3+}$  doped  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2$  single crystals. *Optical Materials Express*, 2018, vol. 8, no. 12, p. 3820–3828.
3. **Голодных Е. В.** Обзор детекторов гамма-излучения для контроля положения ствола горизонтальной скважины // Вестник науки Сибири. 2013. Т. 1, вып. 7. С. 128–138.
4. **Малашкевич Г. Е., Маханек А. Г., Семченко А. В., Гайшун В. Е., Мельниченко И. М., Подденежный Е. Н.** Спектрально-люминесцентные свойства и структура оптических центров Eu- и Ce–Eu-содержащих кварцевых гель-стекол // ФТТ. 1999. Т. 41, вып. 2. С. 229–234.
5. **Niyama E., Brito H., Cremona M., Teotonio E., Reyes R., Brito G., Felinto M. C.** Synthesis and spectroscopic behavior of highly luminescent  $\text{Eu}^{3+}$ -dibenzoylmethanate (DBM) complexes with sulfoxide ligands. *Spectrochimica Acta Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 2005, vol. 61, no. 11, p. 2643–2649.
6. **Никифоров А. Е., Захаров А. Ю., Чернышев В. А.** Локальная структура примесных центров  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$  в кристалле  $\text{CdF}_2$  // ФТТ. 2004. Т. 46, вып. 9. С. 1588–1592.
7. **Горлов А. Д., Чернышев В. А., Угрюмов М. Ю., Абросимов А. В.** Локальная структура примесных центров  $\text{Tm}^{2+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  во фторидах  $\text{MeF}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) // ФТТ. 2005. Т. 47, вып. 8. С. 1389–1391.
8. **Chernyshev V. A., Gorlov A. D., Mekhonoshin A. A., Nikiforov A. E., Rokeakh A. I., Shashkin S. Yu., Zaharov A. Yu.** Local structure of  $\text{Gd}^{3+}$  impurity center at cubic sites in fluorites. *Appl. Magn. Reson.*, 1998, vol. 14, no. 1, p. 37–49.
9. **Perdew J. P., Ernzerhof M., Burke K.** Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *J. Chem. Phys.*, 1996, vol. 105, p. 9982–9985.
10. **Басалаев Ю. М., Гордиенок Н. И.** Энергетическая зонная структура кристаллов Be-(C, Si, Ge, Sn)-N // Изв. вузов. Физика. 2017. Т. 60, вып. 5. С. 140–146.
11. **Корабельников Д. В., Журавлев Ю. Н.** Ab initio исследование упругих свойств хлоратов и перхлоратов // ФТТ. 2016. Т. 58, вып. 6. С. 1129–1134.
12. **Dolg M., Stoll H., Savin A., Preuss H.** Energy-adjusted pseudopotentials for the rare earth elements. *Theor. Chim. Acta*, 1989, vol. 75, no. 3, p. 173–194.
13. **Dolg M., Stoll H., Preuss H.** A combination of quasirelativistic pseudopotential and ligand field calculations for lanthanoid compounds. *Theor. Chim. Acta*, 1993, vol. 85, no. 6, p. 441–450.
14. **Yang J., Dolg M.** Valence basis sets for lanthanide 4f-in-core pseudopotentials adapted for crystal orbital ab initio calculations. *Theor. Chem. Acc.*, 2005, vol. 113, no. 4, p. 212–224.
15. **Weigand A., Cao X., Yang J., Dolg M.** Quasirelativistic f-in-core pseudopotentials and core-polarization potentials for trivalent actinides and lanthanides: molecular test for trifluorides. *Theor. Chem. Acc.*, 2009, vol. 126, no. 3–4, p. 117–127.
16. **Nada R., Catlow C. R. A., Pisani C., Orlando R.** Ab initio Hartree-Fock perturbed-cluster study of neutral defects in LiF. *Modeling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 1993, vol. 1, p. 165–187.

17. Sun X., Li Y. Size-controllable luminescent single crystal  $\text{CaF}_2$  nanocubes. *Chem. Commun.*, 2003, vol. 14, p. 1768–1769.
18. Rubloff G. W. Far-Ultraviolet Reflectance Spectra and the Electronic Structure of Ionic Crystals. *Phys. Rev. B*, 1972, vol. 5, p. 662–683.
19. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 1993, vol. 98, p. 5648–5652.
20. Dovesi R., Erba A., Orlando R., Zicovich-Wilson C. M., Civalleri B., Maschio L., Rérat M., Casassa S., Baima J., Salustro S., Kirtman B. Quantum mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. *Comput. Mol. Science*, 2018, vol. 8, e1360.
21. Ramos C. A., Fainstein C., Tovar M. Ligand electron-nuclear double resonance of  $^{19}\text{F}$  ions around  $\text{Yb}^{3+}$  impurities in fluorites. *Phys. Rev. B*, 1985, vol. 32, p. 64–68.
22. Рокеах А. И., Мехоношин А. А., Легких Н. В., Батин А. М. Искажения кристаллической решетки в окрестности примесных центров  $\text{Cd}^{3+}$  в кристаллах  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  // ФТТ. 1995. Т. 37, вып. 10. С. 3135–3146.
23. Горлов А. Д., Гусева В. Б., Захаров А. Ю., Никифоров А. Е., Рокеах А. И., Чернышев В. А., Шашкин С. Ю. Локальные решеточные искажения и лигандные сверхтонкие взаимодействия во флюоритах с примесью  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  // ФТТ. 1998. Т. 40, вып. 12. С. 2172–2177.

#### References

1. Vilejshikova E. V., Loiko P. A., Rachkovskay G. E., Zakharevich G. B., Yumashev K. V. Up-conversion luminescence in oxyfluoride glass-ceramics with  $\text{PbF}_2:(\text{Yb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{RE}^{3+})$  ( $\text{RE} = \text{Tm}, \text{Ho}, \text{or Er}$ ) nanocrystals. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2016, vol. 83, no. 5, p. 1–7.
2. Zhang Z., Ma F., Guo X., Wang J., Qian X., Liu J., Liu J., Su L. Mid-infrared spectral properties and laser performance of  $\text{Er}^{3+}$  doped  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2$  single crystals. *Optical Materials Express*, 2018, vol. 8, no. 12, p. 3820–3828.
3. Golodnykh E. V. Review of gamma radiation detectors for monitoring position of a horizontal bore. *Vestnik nauki Sibiri*, 2013, vol. 1, no. 7, p. 128–138. (in Russ.)
4. Malashkevich G. E., Makhanev A. G., Semchenko A. V., Gaishun V. E., Melnichenko I. M., Poddenezhnyi E. N. Luminescence-spectral properties and structure of optical centers in Eu- and Ce-Eu-containing quartz gel-glasses. *Fiz. Tverd. Tela*, 1999, vol. 41, no. 2, p. 229–234. (in Russ.)
5. Niyama E., Brito H., Cremona M., Teotonio E., Reyes R., Brito G., Felinto M. C. Synthesis and spectroscopic behavior of highly luminescent  $\text{Eu}^{3+}$ -dibenzoylmethanate (DBM) complexes with sulfoxide ligands. *Spectrochimica Acta Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 2005, vol. 61, no. 11, p. 2643–2649.
6. Nikiforov A. E., Zakharov A. Yu., Chernyshev V. A. Local structure of  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{2+}$  impurity centers in a  $\text{CdF}_2$  crystal. *Fiz. Tverd. Tela*, 2004, vol. 46, no. 9, p. 1588–1592. (in Russ.)
7. Gorlov A. D., Chernyshev V. A., Ugryumov M. Yu., Abrosimov A. V. Local structure of  $\text{Tm}^{2+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  impurity centers in  $\text{MeF}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) fluoride crystals. *Fiz. Tverd. Tela*, 2005, vol. 47, no. 8, p. 1389–1391. (in Russ.)
8. Chernyshev V. A., Gorlov A. D., Mekhonoshin A. A., Nikiforov A. E., Rokeakh A. I., Shashkin S. Yu., Zaharov A. Yu. Local structure of  $\text{Gd}^{3+}$  impurity center at cubic sites in fluorites. *Appl. Magn. Reson.*, 1998, vol. 14, no. 1, p. 37–49.
9. Perdew J. P., Ernzerhof M., Burke K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *J. Chem. Phys.*, 1996, vol. 105, p. 9982–9985.
10. Basalaev Yu. M., Gordienok N. I. Energy band structure of Be-(C, Si, Ge, Sn)- $\text{N}_2$  crystals. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Fizika*, 2017, vol. 60, no. 5, p. 140–146. (in Russ.)

11. **Korabelnikov D. V., Zhuravlev Y. N.** Ab initio investigations of the elastic properties of chlorates and perchlorates. *Fiz. Tverd. Tela*, 2016, vol. 58, no. 6, p. 1129–1134. (in Russ.)
12. **Dolg M., Stoll H., Savin A., Preuss H.** Energy-adjusted pseudopotentials for the rare earth elements. *Theor. Chim. Acta*, 1989, vol. 75, no. 3, p. 173–194.
13. **Dolg M., Stoll H., Preuss H.** A combination of quasirelativistic pseudopotential and ligand field calculations for lanthanoid compounds. *Theor. Chim. Acta*, 1993, vol. 85, no. 6, p. 441–450.
14. **Yang J., Dolg M.** Valence basis sets for lanthanide 4f-in-core pseudopotentials adapted for crystal orbital ab initio calculations. *Theor. Chem. Acc.*, 2005, vol. 113, no. 4, p. 212–224.
15. **Weigand A., Cao X., Yang J., Dolg M.** Quasirelativistic f-in-core pseudopotentials and core-polarization potentials for trivalent actinides and lanthanides: molecular test for trifluorides. *Theor. Chem. Acc.*, 2009, vol. 126, no. 3–4, p. 117–127.
16. **Nada R., Catlow C. R. A., Pisani C., Orlando R.** Ab initio Hartree-Fock perturbed-cluster study of neutral defects in LiF. *Modeling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 1993, vol. 1, p. 165–187.
17. **Sun X., Li Y.** Size-controllable luminescent single crystal CaF<sub>2</sub> nanocubes. *Chem. Commun.*, 2003, vol. 14, p. 1768–1769.
18. **Rubloff G. W.** Far-Ultraviolet Reflectance Spectra and the Electronic Structure of Ionic Crystals. *Phys. Rev. B*, 1972, vol. 5, p. 662–683.
19. **Becke A. D.** Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 1993, vol. 98, p. 5648–5652.
20. **Dovesi R., Erba A., Orlando R., Zicovich-Wilson C. M., Civalleri B., Maschio L., Rérat M., Casassa S., Baima J., Salustro S., Kirtman B.** Quantum mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. *Comput. Mol. Science*, 2018, vol. 8, e1360.
21. **Ramos C. A., Fainstein C., Tovar M.** Ligand electron-nuclear double resonance of 19F ions around Yb<sup>3+</sup> impurities in fluorites. *Phys. Rev. B*, 1985, vol. 32, p. 64–68.
22. **Rokeakh A. I., Mekhonoshin A. A., Legkikh N. V., Batin A. M.** Distortion of crystalline lattice in the vicinity of Cd<sup>3+</sup> impure centers in CaF<sub>2</sub> and SrF<sub>2</sub> crystals. *Fiz. Tverd. Tela*, 1995, vol. 37, no. 10, p. 3135–3146. (in Russ.)
23. **Gorlov A. D., Guseva V. B., Zakharov A. Yu., Nikiforov A. E., Rokeakh A. I., Chernyshev V. A., Shashkin S. Yu.** Local lattice distortions and ligand hyperfine interactions in Eu<sup>2+</sup> and Gd<sup>3+</sup> doped fluorites. *Fiz. Tverd. Tela*, 1998, vol. 40, no. 12, p. 2172–2177. (in Russ.)

*Материал поступил в редколлегию  
Received  
14.11.2019*

### Сведения об авторах / Information about the Authors

**Чернышев Владимир Артурович**, кандидат физико-математических наук, доцент, Уральский федеральный университет (Екатеринбург, Россия)

**Vladimir A. Chernyshev**, Candidate of Science (Physics and Mathematics), Docent, Ural Federal University (Ekaterinburg, Russian Federation)

vchern@inbox.ru

**Архипов Андрей Владимирович**, студент, Уральский федеральный университет (Екатеринбург, Россия)

**Andrey V. Arkhipov**, Student, Ural Federal University (Ekaterinburg, Russian Federation)

hema2468@gmail.com